



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 63 018 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 J 7/02
C 09 J 133/08
C 08 L 53/00

⑲ Aktenzeichen: 100 63 018.9
⑳ Anmeldetag: 16. 12. 2000
㉑ Offenlegungstag: 4. 7. 2002

DE 100 63 018 A 1

⑦① Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

⑦② Erfinder:
Zimmermann, Dieter, 21635 Jork, DE; Schulze,
Walter, 25421 Pinneberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Beidseitig klebende Klebfolie

⑤⑦ Beidseitig klebende Klebfolie aus einem Laminat, für Verklebungen, die durch verstreckendes Ziehen an dem Laminat in Richtung der Verklebungsebene rückstands-frei und beschädigungslos wieder lösbar sind, mit einem Träger auf Basis von Elastomeren, beidseitig beschichtet mit einem Acrylat-Haftkleber, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger neben Elastomeren 30 bis 70 Gew.-% Klebharz enthält.

DE 100 63 018 A 1

6/7/1

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014987279

WPI Acc No: 2003-047794/200305

Strippable two-sided adhesive foil, e.g. for sticking onto vinyl
wallpaper, comprises base film containing elastomers and adhesive resins
coated on both sides with pressure-sensitive acrylate adhesive

Patent Assignee: TESA AG (TESA-N)

Inventor: SCHULZE W; ZIMMERMANN D

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 10063018	A1	20020704	DE 1063018	A	20001216	200305 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1063018 A 20001216

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 10063018	A1		4	C09J-007/02	

Abstract (Basic): DE 10063018 A1

NOVELTY - Material containing 30-70 wt% adhesive resin in addition
to elastomers is used as the base for double-sided adhesive foil
(laminate) consisting of the base material coated on both sides with
pressure-sensitive acrylate adhesive, which is used for joints which
can be opened again without damage or residue by pulling the laminate
in the plane of the joint.

USE - For adhesive bonding in conditions of high atmospheric
humidity, especially for sticking onto vinyl wallpaper (claimed).

ADVANTAGE - Strippable adhesive foil in which the adhesive is
sufficiently well anchored to the base material and which is suitable
for use in demanding situations with regard to moisture and/or
substrate, especially for sticking onto vinyl wallpaper even under
humid conditions. The foil can be stripped off when required without
damaging the substrate and without leaving any residue.

pp; 4 DwgNo 0/0

Derwent Class: A13; A14; A84; G03

International Patent Class (Main): C09J-007/02

International Patent Class (Additional): C08L-053/00; C09J-133/08

?

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine beidseitig klebende Klebfolie, die durch verstreckendes Ziehen in Richtung der Verklebungsebene wieder lösbar ist, sowie ihre Verwendung.

[0002] Klebefolien für wiederlösbare Verklebungen, die durch Ziehen in Richtung der Verklebungsebene wieder lösbar sind, sind bekannt und im Handel unter der Bezeichnung "tesa Power-Strips" bzw. "command adhesive" der 3M erhältlich. Damit hergestellte Verklebungen bieten kraftvollen Halt und lassen sich dennoch spurlos wieder lösen ohne Beschädigung des Untergrundes oder der Fügeteile, wie dies in DE 33 31 016 C2 beschrieben ist. Auch in DE 42 33 872 C2 werden derartige Klebfolien zusammen mit einem Haken beschrieben, wobei der Haken selbst durchaus wiederverwendbar ist.

[0003] WO 92/11333 und WO 93/01979 beschreiben wiederlösbare Klebebänder mit einem Zwischenträger aus einer dehnbaren, aber nicht rückstellenden Folie. Derartige Folien lassen sich zwar durch Zug in Richtung der Verklebungsebene wieder entfernen, doch eine Wiederverwendbarkeit ist in keinem Fall gegeben, da diese Produkte nach dem "strippen" nicht wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurück relaxieren können. WO 92/11332 beschreibt zwar wiederlösbare Klebebänder, die auch dehnbare, rückstellende Folien als Zwischenträger nutzen, jedoch werden ausschließlich photopolymerisierte Acrylathafkleber verwendet, die derartigen Produkten Nachteile verleihen, die sich in der Praxis recht störend auswirken. Eine reproduzierbare Vernetzung der Haftklebemasse ist schwierig zu erreichen, was entsprechende Schwankungen der Produkteigenschaften zur Folge hat. Zudem verbleibt ein unvermeidlicher Restgehalt an Photoinitiator, der insbesondere bei späterer Verklebung unter Sonnenlichteinwirkung, etwa an Fensterscheiben, zu deutlichen Veränderungen der Kleberschicht führt, zu Nachvernetzung, Vergilbung und Verlackung, so daß ein rückstandsfreies Abstreifen nicht mehr erreicht wird. Auch ein unvermeidbarer Restmonomergehalt (mindestens 1%) ist gesundheitsbedenklich, insbesondere bei Innenanwendungen. Ebenso können Folgeprodukte des Photoinitiators, insbesondere Benzoesäuremethylester, zu Migration und Veränderung der Produkteigenschaften führen. Die Reaktionswärme, die während einer flächigen UV-Polymerisation von Acrylaten frei wird, kann den Träger schädigen oder verweilen. Ein Compoundieren mit z. B. Harzen ist nur sehr eingeschränkt möglich, da diese die UV-Polymerisation stören. Und nachteilig ist auch das zwangsläufig erhaltene Vernetzungsprofil der Klebemasse: Üblicherweise wird die UV-Polymerisation durch masseseitige UV-Bestrahlung durchgeführt. Dadurch erhält man Kleberschichten mit einer höheren Vernetzung an der Kleboberfläche als zum Träger hin. Folge ist ein verringerter Tack und eine schlechte Masseverankerung. Wenn durch den Träger UV-bestrahlt wird, was sowohl einen besseren Tack, bessere Adhäsion und Masseverankerung bewirkt, muss der Träger UV-durchlässig sein. Viele Träger und viele SBS/SIS Block Copolymere sind aber nicht besonders gut UV-durchlässig oder werden durch UV-Licht geschädigt.

[0004] Insgesamt sind die Produkteigenschaften damit so, daß ein längeres Verkleben in gleichbleibender Qualität nicht gewährleistet ist, und insbesondere kein rückstandsfreies Abstreifen, wie dies in WO 92/11322 auf S. 19, Tabelle 2, Spalte 6 auch belegt wird, indem dort Masserückstände an den Verklebungsrändern verbleiben (Fußnote a), wenn die Produkte nicht ohnehin reißen (Fußnote b).

[0005] Weiterhin beschreibt US 4,024,312 hochverstreckbare Klebfolien, welche einen Träger aus hochelastischen,

thermoplastisch verarbeitbaren Styrolblockcopolymeren vom Typ A-B-A (mit A = Poly(styrol), B = Poly(isopren), Poly(butadien) oder deren Hydrierungsprodukte) besitzen. Dem Träger können optional mit den Blockpolystyroldomänen mischbare Harze, vorzugsweise in einer Menge von 85 bis 200 Teile pro 100 Teile Elastomer, zugegeben sein. Der Träger ist wenigstens einseitig mit einer Haftklebemasse beschichtet. Die elastische Verformung der Klebebänder beträgt mindestens 200% der Modul bei 50% Dehnung ist < 13,8 MPa (2000 lbs/inch²). Die elastische Rückverformung nach Verstreckung um 50% beträgt wenigstens 75%. Die Haftklebemassen nutzen entweder Polyisopren (z. B. Naturkautschuk) oder die auch für das Trägermaterial eingesetzten Synthesekautschuke auf Styrolblockpolymerbasis in Abmischung mit Klebharzen und ggf. weiteren Abmischkomponenten. Klebebänder können leicht durch Verstreckung parallel zur Verklebungsfläche vom Haftgrund entfernt werden. Solche Selbstklebebänder haben infolge der Migrationsfähigkeit der niedermolekularen Bestandteile (Harze, Weichmacher) zwischen Haftklebemassen und Träger keine konstanten Produkteigenschaften: Mechanischen Festigkeiten des Trägers und Eigenschaften der verwendeten Haftklebemassen werden durch die Diffusion der Harze irreversibel verändert. Eine gezielte Einstellung und Steuerung der Produkteigenschaften, wie für technische Verklebungen essentiell, ist damit nicht möglich.

[0006] Auch derartige Klebefolien-Lamine aus einem elastischen Träger, beidseits beschichtet mit Acrylat Haftkleber sind aus EP 761 793 A2 bekannt, ohne daß allerdings diese Produkte in der Praxis überzeugen können, insbesondere wegen ihrer unzureichenden Verankerung zwischen Träger und Klebmasse.

[0007] Zu weiteren derartigen Klebfolien sei verwiesen auf WO 92/11332, DE 42 22 849, WO 95/06691, DE 195 31 696, DE 196 26 870, DE 196 49 727, DE 196 49 728, DE 196 49 729, DE 197 08 366, DE 197 20 145, weiterhin auf DE 195 11 288, US 5,507,464, US 5,672,402, WO 94/21157, schließlich zu speziellen Ausführungsformen auch auf DE 44 28 587, DE 44 31 914, WO 97/07172, DE 196 27 400, WO 98103601 und DE 196 49 636, DE 197 20 526, DE 197 23 177, DE 29 72 3198, DE 197 26 375, DE 197 56 084, DE 197 56 816, WO 99/31193, WO 99/37729 und WO 99/63018.

[0008] Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere ein derartiges Klebfolien-Laminat zu schaffen, bei dem der Kleber ausreichend gut auf dem Träger verankert ist und bei dem zugleich die Anwendung unter erhöhten Anforderungen bezüglich Feuchtigkeit und/oder Haftgrund erfolgt, insbesondere soll eine Verklebung auf Vinyltapeten und dergleichen möglich sein, sowie auch eine Verklebung bei erhöhter Luftfeuchtigkeit.

[0009] Gelöst wird dies, wie in den Ansprüchen näher beschrieben, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird, um Wiederholungen zu vermeiden.

[0010] Bevorzugte Elastomere für den Träger sind:

1. Styrolblockcopolymere

[0011] Geeignet sind Styrol-Isopren- und Styrol-Butadien-Blockcopolymere sowie deren Hydrierungsprodukte Styrol-Ethylen/Butylen- und Styrol-Ethylen/Propylen-Block Copolymere. Erfindungsgemäße Blockcopolymere können lineare SES (S bezeichnet den Polystyrolblock, E den Elastomerblock) Dreiblockpolymere aber auch radiale und sternförmige (SE)_x Blockcopolymere (x bezeichnet die n-funktionelle Kopplungskomponente) mit $n \geq 3$ und lineare (SE)_n-Blockpolymere sein.

[0012] Typische Blockpolystyrolgehalte liegen im Bereich von ca. 8 bis 50% Gew.% bevorzugt zwischen ca. 15 und 45 Gew.-%. Der SE-Zweiblockgehalt ist bevorzugt zu < 50% zu wählen.

2. Naturkautschuk
3. Polyisopren
4. Polybutadien
5. Polychloropren-Kautschuk
6. Butylkautschuk
7. Silikonkautschuk
8. EPDM-Kautschuk oder Etylen-Propylen-Copolymere
9. Polyurethane (z. B. Walopur 2201/Wolff Walsrode, Platon UO1/Atochem, Desmopan/Bayer, Elastollan/Elastogran)
10. Vinyl-Copolymere
 - 10a. Etylen-Vinylacetat-Copolymere (z. B. Fa. M & W: 524 060, Fa. Exxon, Exxtraflex Film)
 - 10b. Vinylchlorid-Acrylat-Copolymere
11. Polyetherester (z. B. Arnitei/Akzo, Hytel/DuPont)
12. Polyether- und -esteramide (z. B. Pebax/Atochem, Grilon/Ems-Chemie)
13. Polycarbonat-Polyester-Copolymere

[0013] Geeignete Klebharze sind insbesondere hydrierte Klebharze. Bevorzugt geeignet sind u. a. hydrierte Polymerisate des Dicyclopentadiens (z. B. Escorez 5300er Serie; Exxon Chemicals), hydrierte Polymerisate von bevorzugt C-8 und C-9 Aromaten (z. B. Regalite und Regalrez Serien, Hercules Inc. // Arkon P Serie, Arakawa), diese können durch Hydrierung von Polymerisaten aus reinen Aromatenströmen hergestellt sein oder auch durch Hydrierung von Polymerisaten auf Basis von Gemischen unterschiedlicher Aromaten basieren, teilhydrierte Polymerisate von C-8 und C-9 Aromaten (z. B. Regalite und Regalrez Serien; Hercules Inc. // Arkon M; Arakawa), hydrierte Polyterpenharze (z. B. Clearon M; Yasuhara), hydrierte C-5/C9-Polymerisate (z. B. ECR-373; Exxon Chemicals), aromatenmodifizierte selektiv hydrierte Dicyclopentadienderivate (z. B. Escorez 5600er Serie, Exxon Chemicals) sowie hydrierte und teilhydrierte kolophoniumbasierende Harze (z. B. Foral, Foralyn, Hercules // Hydrograf; DRT). Vorgenannte Klebharze können sowohl allein als auch im Gemisch eingesetzt werden. Den Hauptteil der Klebharze bilden typischerweise hydrierte Kohlenwasserstoff- bzw. hydrierte Polyterpenharze. Klebharze auf Basis von hydriertem Kolophonium und seinen Abkömmlingen (z. B. Ester des hydrierten Kolophoniums) werden dagegen üblicherweise als Abmischkomponenten gewählt.

14. Etylen-Acrylat-Copolymere
15. ABS-Copolymere

[0014] Weiterhin können die vorgenannten Elastomere auch als Bestandteil in Polymerblends eingesetzt werden. Zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften kann eine Vernetzung vorgenannter Materialien vorteilhaft sein.

[0015] Geeignete Acrylat-Haftkleber incl. Abmischkomponenten (Klebharze, Füllstoffe, Pigmente) sind:

- lösungsmittelhaltige und -freie Arylathaftklebmassen: Copolymerisate auf Basis
- Acrylsäure /Methacrylsäure und deren Ester mit C1 bis C25-Atomen, Malein-, Fumar-, Itaconsäure und deren Ester, substituierte (Meth)acrylamide; weitere Verbindungen, wie z. B. Vinylester, Vinylalkohol und/oder

deren Ester.

- Compounds aus Acrylatcopolymerisaten und Harzen, wie z. B. Foral 85 E
- Compounds aus verschiedenen Acrylatcopolymerisaten
- Compounds aus Acrylatcopolymerisaten und weiteren polymeren Abmischkomponenten.
- Optional sind Additive in Form von anorganischen und organischen Materialien, wie z. B. Glaskugeln, -fasern, Pigmenten, Alterungsschutzmitteln, Ruß, Tiandioxyd erfindungsgemäß zu verwenden.

[0016] Die verwendeten Acrylatcopolymere werden zur Erzeugung einer ausreichenden Kohäsion üblicherweise vernetzt. Für die Erreichung einer über die Schichtstärke gleichmäßigen Vernetzungsdichte sind thermisch initiierte Vernetzungsverfahren, z. B. die Vernetzung über Metallchelate geeignet. Ein sehr homogenes Vernetzungsprofil lässt sich auch mittels ES-Bestrahlung erreichen. Steuergröße für das Vernetzungsdichteprofil ist die Beschleunigerspannung der Elektronenstrahlquelle. In Abhängigkeit vom Flächengewicht der zu durchstrahlenden Klebefolie kann dabei eine einseitige Bestrahlung (vorzugsweise bei niedrigen Flächengewichten, aber auch bei hohen Flächengewichten, wenn eine ausreichend hohe Beschleunigerspannung zur Verfügung steht) oder eine beidseitige ES-Bestrahlung (vorzugsweise bei hohen Flächengewichten und niedrigen Beschleunigerspannung) zur Einstellung einer homogenen Vernetzungsdichte gewählt werden.

[0017] Dispersionsacrylate verfügen infolge ihrer hohen Molmasse üblicherweise über eine für die hier beschriebenen Anwendungen ausreichende Kohäsion, so daß im Allgemeinen keine zusätzliche Vernetzung mehr nötig ist.

[0018] Zur Verbesserung der Verankerung der Haftklebmassen auf dem Zwischenträger kann letzterer einer physikalischen und/oder chemischen Vorbehandlung (Primerung) unterzogen werden. Geeignete Vorbehandlungsmethoden sind z. B. die Corona-, die Flamm-, die Plasmavorbehandlung sowie die Fluorbehandlung.

[0019] Besonders geeignet als Acrylat Haftkleber sind derartige Schmelzhafkleber/Hotmelt, insbesondere gemäß DE 39 42 232 A1, auf deren Beispiele 1-3 ausdrücklich Bezug genommen wird.

[0020] Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden, ohne diese aber damit unnötig einschränken zu wollen.

Beispiel 1

[0021] Die nach dem Patent: DE 39 42 232 A1, Beispiel 1, hergestellte Acrylat-Hotmeltmasse wird mit Hilfe eines Einschnuckenextruders (Fa. SIG, Dr. Grüngreif, Extruderdaten: 30-250°C, Druck: 30-150 bar) bei einer von Umdrehung 50/min. durch eine eingestellte Breitschlitzdüse (Fa. Breyer) auf silikonisiertes Trennpapier extrudiert (120-140°C). Schichtdicke 150 µm.

[0022] Auf der anschließenden Chillrol (90°C) erfolgt, nach der Zuführung des Trägers (auf Trennpapier über die Hilfsabwicklung mittels Andruckwalze 90°C, 5-19 KN), die Kaschierung des AC-Hotmelt (150 g/qm) und TR. (Bahngeschwindigkeit: 10-100 m/min).

[0023] Der Träger besteht aus:
 28,50% Kraton GRP 6919 (Fa. Shell),
 20,00% Kraton G 1657 (Fa. Shell),
 30,00% ESCOREZ 5618,
 20,00% ESCOREZ 5690 (Fa. Exxon),
 0,50% IRGANOX 3052,
 0,50% Tinuvin 571,

0,50% Weston 399 (Fa. Egba),
bei einer Dicke von 0,6 mm.

[0024] Danach wird umgewickelt, und auf die Rückseite (Träger) wird nun wiederum 150 g/qm der AC-Hotmeltmasse extrudiert.

[0025] Abschließend erfolgt eine beidseitige ESH-Vernetzung mit: 230 KV und 60 KGr.

[0026] Durch rotatives Stanzen erhält man dann Produkte vom Typ und Maß der bekannten Poster-Strips.

5

10

Beispiel 2

[0027] Die in Beispiel 1 hergestellte Acrylat-Hotmeltmasse auf Trennpapier wird separat mit ESH vernetzt und danach mit dem Träger gemäß Beispiel 1 mit Hilfe von heizbaren (90–110°C) Andruckwalzen zusammenkaschiert.

[0028] Die gestanzten 2 cm breiten Poster-Strips werden dann definiertem Andruck (10 kg/qcm) auf den Prüfling, tapeziert mit SANGETSU SG-294 (AA)-Tapete, geklebt.

[0029] Die Schällast (pro 2 cm) beträgt 8 g bei 35°C und 85% rel. Feuchte. Bei dieser Prüfung zeigte sich keine Trennung (nach 24 Std.). Somit ist das Produkt auch für diese schwierigen Bedingungen gut geeignet.

[0030] Unter diesen Prüfkriterien trennen sich die handelsüblichen Poster-Strips innerhalb von 24 Std. und sind somit für diese Anforderungen nicht geeignet.

Patentansprüche

1. Beidseitig klebende Klebfolie aus einem Laminat, für Verklebungen, die durch verstreckendes Ziehen an dem Laminat in Richtung der Verklebungsebene rückstandsfrei und beschädigungslos wieder lösbar sind, mit einem Träger auf Basis von Elastomeren, beidseitig beschichtet mit einem Acrylat-Haftkleber, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger neben Elastomeren bis 70 Gew.% Klebharz enthält.
2. Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus 30 bis 70 Gew.% Elastomer auf Basis von Styrolblockcopolymeren besteht.
3. Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Klebharz im Träger 37 bis 63 Gew.% beträgt.
4. Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Acrylat-Haftkleber ein Acrylat-Hotmelt ist, insbesondere ein vernetztes Acrylat-Hotmelt.
5. Klebfolie nach Anspruch 1, worin der Acrylat-Haftkleber ein solcher auf Basis eines Acrylat-Copolymerisats ist, der ggf. in Form eines Compounds mit Harzen, verschiedenen Acrylat-Copolymerisaten, weiteren polymeren Abmischkomponenten und/oder Additive vorliegt.
6. Klebfolie nach Anspruch 5, worin das Acrylat-Copolymerisat ein solches aus Acrylsäureestern und Acrylsäure ist, insbesondere aus 2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat, N-terz.-Butylacrylamid, Isooctylacrylat, glycidylmethacrylat und Acrylsäure.
7. Klebfolie nach Anspruch 1, worin der Träger eine Dicke von 50–100 µm und der Haftkleber auf einer oder beiden Seiten je eine Dicke von 25–800 µm hat, wobei das Klebfolien-Laminat insgesamt eine Dicke von 75–2600 µm hat.
8. Klebfolie nach Anspruch 1, worin das Klebfolien-Laminat eingefärbt, pigmentiert, gefüllt oder insbesondere wasserklar/transparent ist.
9. Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ihr Verhältnis von Reißkraft zu Stripkraft mehr als 1,5, insbesondere mehr als 2,5 ist.

10. Klebfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen nicht-klebenden Anfasser aufweist.

11. Verwendung einer Klebfolie nach einem der Ansprüche 1–10 zum Verkleben bei erhöhter Luftfeuchtigkeit, insbesondere zum Verkleben auf Vinyltapeten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)